

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №4, 2007 Химический журнал Армении

УДК 542.952,6 + 547,361 + 547,292

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
РАСТВОРИМОГО ПОЛИМЕРА

Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Рассмотрены работы по радикальной полимеризации, инициированной пероксаминной системой при комнатной температуре, с получением высокомолекулярного растворимого полимера. Полимеризация проводится в двухфазной системе вода/орг.жидкость, в которой амин пространственно разделен от среды, в которой генерируются и растут материальные цепи. Водорастворимые мономеры [акриламид(АА), акриловая кислота(АК), акрилат натрия (АНа)] и инициатор персульфат калия (ПК) находятся в водном растворе, а активатор ПК—жирорастворимый амин [диметиланилин (ДМА)], – в воде нерастворимой органической жидкости (бензоле). Рассмотрено влияние различных факторов на скорость полимеризации ($W_{пол.}$) и на СММ получаемых полимеров. Доказана состоятельность предложенного метода.

Табл. 17, библиограф. ссылки 43.

Известно, что кинетика идеальной радикальной полимеризации в стационарном режиме протекания процесса описывается уравнением (1) [1] :

$$P_n^{-1} = (1 + \lambda) \frac{K_{обр}}{K_p^2} \cdot \frac{W_n}{[M]^2} + \sum \frac{K_{n(AU)}}{K_p} \cdot \frac{[AU]}{[M]} \quad (1), \quad \text{где } \bar{P}_n - \text{ средняя степень}$$

полимеризации; $K_{ин}$, K_p , $K_{обр}$ и $K_{n(AU)}$ – соответственно константы элементарных реакций инициирования, роста, обрыва и передачи цепи через молекулу АУ, что в частном случае может быть сам мономер(М); [М] и [I] — концентрации мономера и инициатора; λ – доля механизма квадратичного обрыва цепей путем диспропорционирования. Уравнение (1) связывает средние длины кинетических и материальных цепей. При этом скорость процесса $W_{пол.}$ описывается уравнением:

$$W_{пол.} = K_p \sqrt{\frac{K_{ин}}{K_{обр}}} [I]^{1/2} \cdot [M] \quad (2), \quad \text{где } W_{пол.} \text{ скорость полимеризации в}$$

стационарной области.

С практической точки зрения важны \bar{P}_n , которая пропорциональна средней молекулярной массе (SMM), и $W_{пол.}$, а также температура синтеза и степень конверсии. Из уравнения (1) следует, что для получения полимеров с большой SMM необходимо проводить процесс с малой $W_{пол.}$ (что экономически невыгодно) и исключить из системы побочные передатчики цепей, если это не мономер (например, винилацетат).

Так как $E_{акт}$ передачи цепи больше $E_{акт}$ роста цепи, то целесообразно вести полимеризацию при сравнительно низких температурах. Однако пероксиды, азосоединения активны при $T \geq 323K$. Для снижения $T_{иниц.}$ используют редокс-системы. Но эффективные восстановители-катионы с переменной степенью окисления и амины – хорошие передатчики цепи, что мешает получению полимеров с большой SMM .

Для решения вопроса было предложено вести полимеризацию в двухфазных системах вода/”органическая фаза” [2]. Использовалась пероксаминная иницирующая система для проведения полимеризации при низких температурах. Если мономер водорастворим, то используется его водный раствор с водорастворимым пероксидом (персульфат калия), а в качестве активатора ПК – жирорастворимый амин (ДМА). В [2] были разработаны следующие условия проведения процесса. Если мономер жирорастворимый, тогда следует брать жирорастворимый пероксид (ПБ) и оба растворить в ”жире” (бензоле). В этом случае в качестве активатора ПБ надо брать водный раствор триэтанолamina(ТЭА). В результате в обоих случаях получается двухфазная система.

Амин по диффузионному механизму переходит в фазу с пероксидом и мономером. Концентрация амина в реакционной фазе зависит от коэффициента его распределения между фазами. В результате концентрация амина в реакционной фазе очень мала, поэтому ее участием в акте передачи цепи можно пренебречь.

Предварительные опыты в [2] проведены со стиролом. Использовались бензольный раствор стирола и ПБ и водный раствор триэтанолamina(ТЭА).

В дальнейшем исследовались водорастворимые общедоступные, нетоксичные мономеры АА, АК и АНа.

Области применения полимеров АНа [3], АК [4,5] и АА [6] широко описаны в литературе. Однако исследования последних лет открывают новые области их применения [7-22].

На основе указанных водорастворимых полимеров синтезируют суперабсорбенты [7-13], смазочные материалы на базе фуллерена [14], абсорбенты для иммобилизации биологически активных веществ [15,16], криогели и микроструктурированные гидрогели [17,18]. Они представляют также интерес для биотехнологии [19], медицины [20-23].

Примененные мономеры в промышленности полимеризуются по радикальному механизму. В качестве инициатора используются персульфаты [3-5].

Примененные мономеры отличаются тем, что водный раствор АА почти нейтрален, АК—кислый ($pH < 6$) и АНа—щелочной ($pH > 9$). Кроме того, их растворимости в “жирах” разные. АА практически не растворим в толуоле [24], растворимость АНа в “жирах” хуже. АК имеет некоторую растворимость в толуоле [25]. АНа вообще не димеризуется. АК, как и все карбоновые кислоты, димеризуется. Что касается димеризации АА, то этот вопрос довольно подробно изучен в [26]. Вероятность димеризации увеличивается с уменьшением полярности среды.

В работах [27,28] $W_{пол.}$ определялась dilatометрически в бескислородной среде, а в качестве инициатора использовалась система ПК—ДМА. Было показано, что реакция ПК с ДМА протекает по радикально-цепному механизму, хотя средняя длина кинетических цепей $\bar{\nu} \sim 5$ что указывает на малую активность ДМА свободных радикалов. В отличие от ДМА дифениламин(ДФА) реагирует с ПК радикальным, а не цепным механизмом [29,30]. Следует отметить что АА, АНа, АК не участвуют в акте инициирования цепей, когда инициатором является ПК [31-33].

СММ полученных полимеров определялась вискозиметрически [34-36]. Степень конверсии $> 60\%$.

Ввиду того, что система двухфазная, скорость перемешивания ($W_{пер.}$) имеет определяющее значение. Поддерживать ее постоянной по всему ходу полимеризации невозможно, т. к. после 15-20% конверсии вязкость среды сильно увеличивается.

I. Полимеризация АНа [37].

1. Изучение эффективности ДМА. Опыты были проведены при $[ПК]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M$; $[АНа]_0 = 0,5 M$.

Опыт 11. $T=323K$; $[ДМА]_0 = 0$, органическая фаза отсутствует.

Таблица 1

t, МИН	0	20	30	40	60	80	100
10 ² [полиАНа],М	0	0,5	0,8	1,2	2,0	2,8	3,2

На следующий день наблюдалось образование сильно набухшего водонерастворимого геля.

Опыт №2. T=298K; $[DMA]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M$, водный раствор.

Таблица 2

t, МИН	0	10	20	30	40	50	60	80	150
10 ² [полиАНа],М	0	1,0	1,6	2,6	3,0	4,0	5,0	7,0	9,0

Раствор вязкий.

Опыт №3. T=298K; $[DMA]_0 = 2 \cdot 10^{-2} M$ (в гептане); $V_{H_2O} \cdot V_{ГЕП} = 1:2$

Таблица 3

t, МИН	0	20	30	40	50	60	80	100
10 ² [полиАНа],М	0	0,8	1,6	3,0	6,0	8,0	11,8	16,0

Полученный раствор очень вязкий.

Из данных табл. 1 и 2 следует, что в действительности ДМА— активатор для ПК. Наличие ДМА отрицательно влияет на СММ. Данные табл. 3 указывают на эффективность применения двухфазной системы. Очевидно, что радикалы ДМА не активны (табл. 2 и 3) [27,28].

Распределение ДМА между водой и гептаном изучено при 298K [38]. Показано, что $K_{расп.} = [DMA]_{H_2O} / [DMA]_{гепт.} = 1 \cdot 10^{-3}$. Это указывает на то, что, хотя $[DMA] = 2 \cdot 10^{-2} M$ в C_7H_{16} (см. опыт 13), в водной фазе $[DMA]_{H_2O} \sim 10^{-5} M$. Фактически $[DMA]$ в воде должна быть еще меньше, т. к. распределение изучалось в водном растворе, а рН водного раствора АНа > 9.

2. Влияние $W_{пер.}$

Опыт 14. T=298K; $[ПК]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M$.

Таблица 4

а) без перемешивания

t, МИН	0	10	20	30	40	50	60	80	100
10 ² [полиАНа],М	0	1,0	2,0	2,5	3,0	3,2	3,6	4,0	4,5

Таблица 5

б) с перемешиванием ($W_{\text{пер.}} = 100 \text{ ОБ / МИН}$)

t, МИН	0	10	20	30	40	50	60	80	100
$10^2[\text{полиАНа}]_0, \text{М}$	0	0,9	1,9	3,0	4,1	5,2	6,2	8,5	10,0

3. Установление зависимости скорости от параметров (без перемешивания)

Опыт №5.

Зависимость $W_{\text{пол.}}$ от $[\text{ПК}]_0$ $[\text{ДМА}]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$; $V_{\text{H}_2,0} : V_{\text{C}_7\text{H}_{16}} = 1:2$; $[\text{АНа}]_0 = 0,5 \text{ М}$.

Таблица 6

$10^4[\text{ПК}]_0, \text{М}$	10	20	40	60
$10^4 W_{\text{пол.}}, \text{М МИН}^{-1}$	9,5	12,0	19,0	21,0
$10^2[\text{ПК}]_0^{1/2}, \text{М}^{1/2}$	3,2	4,5	6,3	7,8

Опыт

№6.

Зависимость $W_{\text{пол.}}$ от $[\text{АНа}]_0$

$[\text{ПК}]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $[\text{ДМА}]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$; $V_{\text{H}_2,0} : V_{\text{C}_7\text{H}_{16}} = 1:2$.

Таблица 7

$[\text{АНа}]_0, \text{М}$	0,25	0,50	1,00	1,50
$10^4 W_{\text{пол.}}, \text{М МИН}^{-1}$	4,5	9,5	18,3	26,5

Из данных табл. 6 и 7 следует, что

$$W_{\text{пол.}} \sim [\text{ПК}]_0^{1/2} \cdot [\text{АНа}]_0, \quad (3)$$

что соответствует уравнению (2). К сожалению, не удалось определить порядок реакции по $[\text{ДМА}]_0$. Кроме того, нельзя исключить влияние на скорость процесса продуктов окисления ДМА, концентрации которых зависят от $[\text{ДМА}]_0$ в водной фазе.

4. Влияние $[\text{ПК}]_0$ и $[\text{АНа}]_0$ на \bar{P}_n . $T=298\text{К}$; $[\text{ДМА}]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$; $V_{\text{H}_2,0} : V_{\text{C}_7\text{H}_{16}} = 1:2$.

Опыт №7. $[\text{АНа}]_0 = 0,5 \text{ М}$.

Таблица 8

$10^3 [\text{ПК}]_0, \text{М}$	1	2
$[\eta], \text{гЛ/г}$	4,8	3,8
$10^{-6}, \bar{M}_n$	50,0	33,3

Опыт №8. $[\text{ПК}]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

Таблица 9

$[ANa]_0, M$	0,30	0,50	1,0
$[\eta], \text{дл} / \text{г}$	3,0	4,8	5,5
$10^{-6}, \bar{M}_\eta$	20,0	50,0	70,0

Из этих данных следует, что $SMM[M]_0/[PK]_0^{1/2}$ (4), что соответствует уравнению (1) (следует учесть, что $\bar{P}_n \sim SMM$).

5. Влияние природы "жира" на $W_{пол}$.

Кроме гептана, использовались еще бензол и толуол.

Опыт N 9. $T=298K$; $[PK]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M$; $[DMA]_0 = 2 \cdot 10^{-2} M$.

$[ANa]_0 = 0,5M$; $V_{H_2O} : V_{C_7H_{16}} = 1:2$ (табл. 10)

Таблица 10

"жир"	C_7H_{16}	$C_6H_5CH_3$	C_6H_6
$10^4 \cdot W_{пол}, M$ $\cdot \text{МИН}^{-1}$	9,5	5,0	2,1

Согласно работе [39], растворимость взятых органических соединений растет в ряду гептан << толуол < бензол.

Из приведенных данных следует, что с увеличением растворимости "жира" в воде $W_{пол}$ АНа уменьшается.

Надо отметить, что на практике органическую фазу можно неоднократно использовать, т. к. доля израсходованного амина мала. Это, кроме экономической, имеет также экологическую значимость—органические жидкости и амин не выбрасываются в сточные воды.

II. **Полимеризация АК** [36]. Температура, $[PK]_0$ и $[DMA]_0$ оставались постоянными, $[AK]_0 = 1,0M$. В качестве органической фазы брались толуол, гептан и циклогексан. $W_{пер.} = 100 \text{ ОБ} / \text{МИН}$.

Изучалось влияние природы "жира" и соотношения $V_{H_2O} : V_{ЖИР} = 1:2$.

1. Органической фазой является толуол (X – процент превращения на следующий день)

$V_{H_2O} : V_{тол.} = 1:1$.

Таблица 11

t, мин	0	40	50	60	80	100	120	140	X, %	$[\eta], \text{дл} / \text{г}$
$10^2[полиАК], M$	0	0,2	0,5	1,0	1,6	2,0	3,0	6,0	8,1	3,5

$$V_{H_2O} : V_{тол.} = 2 : 1.$$

Таблица 12

t, мин	0	40	50	60	80	100	120	140	X, %	$[\eta]$, дл / г
$10^2[\text{полиАК}], \text{М}$	0	0,2	0,5	1,0	4,0	10,0	15,5	21,0	80	5

Процесс протекает с самоускорением. По всей вероятности, оно обусловлено “гель-эффектом” (сравнить значения $[\eta]$).

2. Органической фазой является гептан.

$$V_{H_2O} : V_{тол.} = 1 : 1.$$

Таблица 13

t, мин	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	140	X, %	$[\eta]$, дл / г
$10^2[\text{полиАК}], \text{М}$	0	0,5	1,0	1,2	1,5	3,0	3,5	4,5	5,6	6,5	8,2	100	2,4

$$V_{H_2O} : V_{тол.} = 2 : 1.$$

Таблица 14

t, мин	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	140	X, %	$[\eta]$, дл / г
$10^2[\text{полиАК}], \text{М}$	0	0,5	1,0	1,3	2,4	3,6	4,6	7,2	10,2	14,0	18,4	100	2,5

3. Органической фазой является циклогексан.

$$V_{H_2O} : V_{шк.} = 1 : 1$$

Таблица 15

t, мин	0	10	20	30	40	50	60	80	100	X, %	$[\eta]$, дл / г
$10^2[\text{полиАК}], \text{М}$	0	0,8	1,5	1,8	2,2	2,5	2,8	3,2	3,5	72	1,3

$$V_{H_2O} : V_{шк.} = 2 : 1$$

Таблица 16

t, мин	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	X, %	$[\eta]$, дл / г
$10^2[\text{полиАК}], \text{М}$	0	1,5	2,0	2,5	3,2	3,8	4,0	4,8	5,5	6,2	64	1,2

Видно, что увеличение объемной доли воды приводит к увеличению $W_{пол.}$ В данной системе лучшим оказался толуол. АК, будучи кислотой, способствует переходу ДМА в водную фазу из-за образования соли. Однако это приводит к дезактивации амина по отношению к ПК, очевидно, в результате блокирования электронной пары азота [40].

В работе [41] определено распределение АК в системах вода/жир, где жир–толуол, гептан и циклогексан при T=298, 303 и 308K. Установлено, что с уменьшением

растворимости органической фазы в воде и увеличением $V_{H_2O} : V_{жир}$ увеличивается $K_{расп.} = [AK]_B / [AK]_ж$.

III. Полимеризация АА [42].

Некоторые вопросы более подробно изучены на примере полимеризации АА, т. к., во-первых, его водный паствор почти нейтрален, во-вторых, АА практически не переходит в органическую фазу (табл. 17).

Во всех опытах $[AA]_0 = 0.25M$; $[ПК]_0 = 1 \cdot 10^{-3}M$; $[ТЭА]_0 = 1 \cdot 10^{-3}M$. X_∞ – та конверсия, при которой определялась СММ.

Таблица 17

N	Т,К	Инициатор	“Орг.фаза”	$V_{H_2O} : V_{жир}$	W_n % $мин^{-1}$	X_∞	СММ $1 \pm 10\%$
1	323	ПК	нет	водный раствор	0,14	63,8	466,000
2	323	ПК	C_6H_6	1:1	0,14	51,0	402,000
3	298	ПК+ТЭА	нет	водный раствор	1,50	85,0	232,000
4	298	ПК+ДМА	$C_6H_5CH_3$	1:1	1,10	70,5	254,000
5	298	-/-	C_7H_{16}	1:1	1,83	100	800,000
				1:2	1,30	57,0	530,000
				2:1	0,33	70,5	208,000
6	298	-/-	C_6H_6	1:1	0,80	84,0	530,000
				1:2	0,60	74,0	420,000
				2:1	0,41	55,0	272,000
7	298	-/-	$C_6H_5CH_3$	1:1	0,83	80,1	390,000
				1:2	0,67	85,0	350,000
				2:1	1,1	92,3	201,000
8	298	-/-	циклогексан	1:1	0,41	70,0	410,000
				1:2	0,67	95,0	287,000
				2:1	1,1	90,0	236,000

Из опытов 1-4 следует, что находящийся в реакционной зоне амин не только участвует в акте инициирования, увеличивая $W_{пол.}$, но одновременно эффективно передает цепь. Это соответствует полученным данным [43]. Кроме того, органическая жидкость (C_6H_6) практически не участвует в передаче цепи. В случае полимеризации АА в двухфазных системах лучшим оказался гептан при $V_{H_2O} : V_{C_7H_{16}} = 1:1$.

Установлено также, что при $[AA]_0 = 0,5M$, $W_{пол.} = 2,3\% \cdot мин^{-1}$ и $X_\infty = 77\%$ (через 3 ч) СММ этого образца полимера АА $\sim 3 \cdot 10^6$. Полученный полимер прозрачен, полностью растворим в воде. Если учесть, что в промышленности используется

$[AA]_0 = 2 M [6]$, то можно полагать, что при этой концентрации получится полимер АА с СММ порядка $\sim 10^7$.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно утверждать, что предложенный метод представляет практический интерес.

Автор выражает благодарность кандидатам хим. наук, доценту Р. М. Акопян, с.н.с. Э.Р.Саруханян и асс. В.В.Григорян за участие в исследованиях.

ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՄԵԾ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԶԱՆԳՎԱԾՈՎ ԼՈՒԾԵԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Մշակված է սենյակային ջերմաստիճանում մեծ մոլեկուլային զանգվածով և լրիվ լուծելի պոլիմեր ստանալու մեթոդ: Էությունը հետևյալումն է: Պոլիմերացումը հարուցվում է պերօքսամինային համակարգով: Շղթաների փոխանցման ակտին ամինի մասնակցությունը բացառելու համար (այս պրոցեսը խանգարում է մեծ մոլեկուլային զանգվածով պոլիմեր ստանալուն) ամինը տարածականորեն բաժանված է այն միջավայրից, որտեղ աճում են նյութական շղթաները:

Այս հարցը լուծված է պոլիմերացումն իրականացնելով երկֆազ՝ ջուր/յուղ համակարգում:

Բերված են փորձական տվյալներ, որոնք, մի կողմից, վերաբերում են մի շարք գործոնների ազդեցության ուսումնասիրությանը պոլիմերացման արագության և միջին աստիճանի վրա, մյուս կողմից՝ հաստատում են առաջադրված մեթոդի կիրառման հնարավորությունը:

HIGH MOLECULAR AND COMPLETELY SOLUBLE POLYMERS OBTAINING BY MEANS OF RADICAL POLYMERIZATION

H. M. BEYLERYAN

A new method has been worked out to obtain high molecular and completely soluble polymers at room temperatures by radical mechanism. The kernel is the following. The polymerization is being initiated using peroxamine system. To exclude the amine participation in the chain transfer reactions it is divided from the loci where chains are being propagated. This aim is realized making use two phase system; water/oil. For example, if the monomer is water soluble (acrylamide, acrylic acid, sodium acrylate) its water solution is used in which a water soluble peroxide, e. g. potassium persulfate (PP) is dissolved too.

The PP activator must be an oil soluble amine, e. g. dimethylaniline, which is dissolved in an "oil", e. g. in benzene. So, a two layer system is being obtained. It is obvious that the amine concentration in the water phase will be very low. It may be determined by its distribution coefficient between two phases. The experimental results concern, on the one hand, the study of some parameters influence on R_p and MMM , on the other, they show that the proposed method is well grounded and it presents practical interest.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Багдасарьян С.Х. Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, с.19.

- [2] *Бейлерян Н.М., Акопян Р.М., Григорян В.В.* А.с Республики Армения, 2003, №1302, P20020162 A2.
- [3] *Кабанов В.А., Топчиев Д.А.* Полимеризация ионизирующихся мономеров. М., Наука, 1975, гл. III.
- [4] Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, 1972, т. I.
- [5] Химический энциклопедический словарь. М., Советская энциклопедия, 1983.
- [6] *Абрамов Л.И., Байбутов Т.А., Григорян Э.А., Зильберман Б.И., Куренков В.Ф.* Полиакриламид. М., Химия, 1992.
- [7] *Chen Zh., Lin M, Ma S.* // *Reactive and Functional Polymers*, 2005, v. 62, p.65.
- [8] *Pourjavadi A., Harzandi A.M., Hosseinzadeh H.* // *European Polymer J.*, 2004, v.40, p.1363.
- [9] *Lee Wen-Fu, Chen Yung Chu* // там же, 2005, v.41, p.1605.
- [10] *Li An, Wang A.* // там же, 2005, v.41, p. 1630.
- [11] *Zhang J., Chen H., Wang A.* // там же, 2005, v.41, p. 2434.
- [12] *Галстян Г., Ерицян М.Л.* // *Наука и техника*, 2004, №3, с. 18 (на арм. языке).
- [13] *Vajpai S.K., Jonhson S.* // *Reactive and Functional Polymers*, 2005, v.62, p. 271.
- [14] *Jiang G., Guan W., Zheng Q.* // *Wear*, 2005, №258, p.1625.
- [15] *Zhong W., Yang Y., Yang W.* // *Thin Solid Films*, 2005, v. 479, p.24.
- [16] *Jha S.K., D Souza S.F.* // *J. of Biochemical and Biophysical Methods*, 2005, v.62, p.215.
- [17] *Nuco-Douleus S.M., Sanchez-Diaz J.C., Rabelero M.* // *J.Coll. Interface Science*, 2004, v. 270, p. 94.
- [18] *Savina I.N., Mathesson Bo., Galaev I.Yu.* // *Polymer*, 2005, v. 46, p. 9596.
- [19] *Buranda T., Hung J., Ramareo G. V., Ista L.K.* // *Langmair*, 2003, v.19, p.1654.
- [20] *Ciardelli G., Cioni B., Cristallini G., Basbani N., Siluesti D., Giusti P.* // *Biosensors and Bioelectronics*, 2004, v.20, p. 1083.
- [21] *Xu Z. Z., Wang C.C., Yang W.L., Deng J.H., Fu S.K.* // *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, № 277, p. 136.
- [22] *Fang N., Tak N.J., Leong K. W., Mao Hai-Quan, Chan V.* // *Colloids and Surfaces*, 2005, v.42, p.245.
- [23] *New Polymer Systems for Biotechnical and Biomedical Applications. Proceedings of the International Conference, 2005, Yerevan, July 12-14.*
- [24] *Григорян М.В., Григорян Дж. Д., Чшмаритян Дж.Г., Симонян Г.С., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М.* // *Ж. физической химии*, 2004, т.78, №4, с. 651.
- [25] *Арутюнян Р.С., Григорян Дж. Д., Симонян Г. С., Апоян С. А., Григорян В.В., Григорян М.В., Бейлерян Н.М.* // там же, 2002, т.76, №5, с. 846.
- [26] *Пирумян А.П., Бейлерян Н.М.* // *Уч. зап. ЕГУ*, 1982, №2, с. 89.
- [27] *Бейлерян Н.М., Чалтыкян О.А., Геворкян М. Г.* // *Арм. хим. ж.*, 1969, т.22, №4, с. 293.
- [28] *Чалтыкян О.А., Бейлерян Н.М., Геворкян М.Г.* // *ДАН Арм. ССР*, 1969, т. 48, с.49.
- [29] *Чалтыкян О.А., Бейлерян Н.М., Геворкян М.Г.* // *Арм. хим. ж.*, 1970, т.23, №7, с. 65 и №11, с. 978.
- [30] *Бейлерян Н.М., Геворкян М.Г., Чалтыкян О.А.* // *Арм. хим. ж.*, 1971, т.24, №1, с. 18.
- [31] *Бейлерян Н.М., Акопян Р.М., Григорян Дж.Д.* // *Высокомолекулярные соединения*, 1978, т.20 Б, №12, с. 888.
- [32] *Акопян С.А., Григорян Дж. Д., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М.* // *Физико-химия полимеров. Сборник научных трудов, Тверский госуниверситет*, 2004, вып. 10, с. 209.

- [33] *Карапетян Ф.О., Саруханян Э.Р., Григорян Г.В., Бейлерян Н.М.* // там же, 2005, вып.11, с. 248.
- [34] *Бейлерян Н.М., Акопян Р.М., Оганян И.А.* // Арм. хим. ж. 1975, т.28, №4, с. 263.
- [35] *Бактуров Е.А., Басулова З.Х.* Синтетические водорастворимые полимеры в растворах, М., 1981, с. 5.
- [36] *Бейлерян Н.М., Саруханян Э.Р., Григорян В.В., Акопян Р.М.*// Информационные технологии и управление, 2005, №3, с. 167.
- [37] *Бейлерян Н.М., Саруханян Э.Р., Акопян Р.М., Григорян В.В., Симонян Г.С.* // Физико-химия полимеров. Сборник научных трудов, Тверский госуниверситет, 2006, вып. 12, с. 253.
- [38] *Симонян Г.С., Чобанян Ж. Н., Гзрян А.Г., Бейлерян Н.М.*// Информационные технологии и управление, 2003, N3, с. 84.
- [39] Краткий справочник химика. М., 1956, с. 121.
- [40] *Чалтыкян О.А., Бейлерян Н.М.* Химия перекисных соединений. М., Наука, 1963, с. 260.
- [41] *Симонян Г.С., Саруханян Э.Р., Гзрян А.Г., Чобанян Ж.Н., Саркисян А.Р., Бейлерян Н.М.* // Информационные технологии и управление, 2005, №3, с. 161.
- [42] *Бейлерян Н.М., Акопян Р.М., Григорян В.В., Маркарян Л.А., Саруханян Э.Р.* // Физико-химия полимеров. Сборник научных трудов, Тверский госуниверситет, 2006, вып. 12, с. 259.
- [43] *Бейлерян Н.М., Акопян Г.Д.* // Арм. хим. ж. 1979, т.32, №5, с. 343.